

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Isamu KANEKO, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: RESIST COMPOSITION

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☒ Full benefit of the filing date of International Application No. PCT/JP02/00794, filed January 31, 2002, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2001-034023	February 9, 2001
Japan	2001-219570	July 19, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number

Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

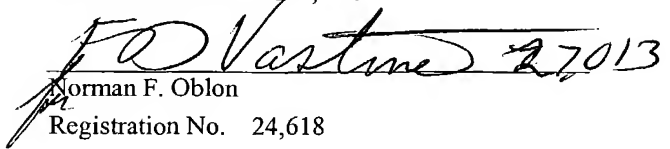
☐ (B) Application Serial No.(s)

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618



22850

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

AB-410

US-1

1/2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月 9日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-034023

[ST.10/C]:

[JP2001-034023]

出 願 人

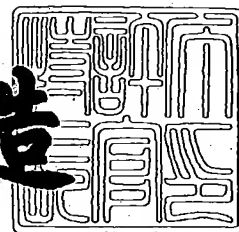
Applicant(s):

旭硝子株式会社

2002年 2月 1日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3003692

【書類名】 特許願

【整理番号】 2K0919A016

【提出日】 平成13年 2月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 金子 勇

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 武部 洋子

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 岡田 伸治

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 川口 泰秀

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 児玉 俊一

【特許出願人】

    【識別番号】 000000044

    【住所又は居所】 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号

    【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101719

【住所又は居所】 東京都港区西新橋1丁目4番10号 野口特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 野口 恭弘

【連絡先】 03-3519-7788

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 081571

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

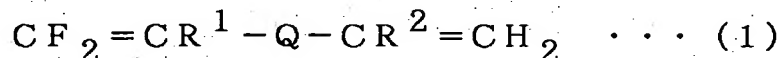
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書  
 【発明の名称】 レジスト組成物  
 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

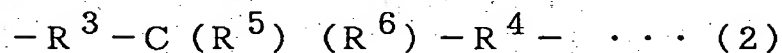
式(1)で表される含フッ素ジエンが環化重合した繰り返し単位を有する含フッ素ポリマーであってかつQがブロック化酸性基に変換しうる基を有する2価の有機基である場合は環化重合後に該基をブロック化酸性基に変換して得られる、ブロック化酸性基を有する含フッ素ポリマー(A)、光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物(B)および有機溶媒(C)を含むことを特徴とするレジスト組成物。



(ただし、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を表し、Qは2価の有機基であってかつ酸により酸性基を発現することができるブロック化酸性基または該ブロック化酸性基に変換しうる基を有する有機基を表す。)

## 【請求項2】

Qが式(2)で表される2価の有機基である、請求項1に記載のレジスト組成物。



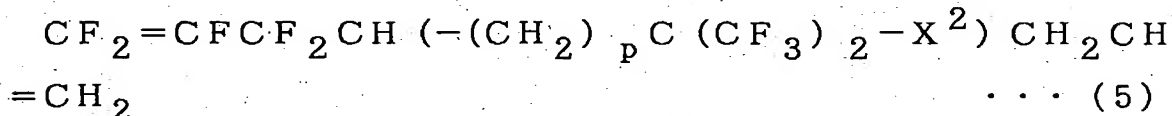
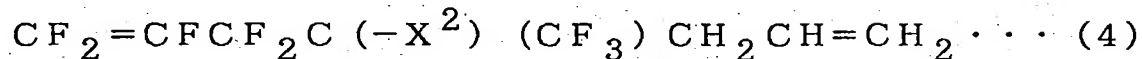
(ただし、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は、それぞれ独立に、単結合、酸素原子、エーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数3以下のアルキレン基またはエーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数3以下のフルオロアルキレン基、 $\text{R}^5$ は水素原子、フッ素原子、炭素数3以下のアルキル基または炭素数3以下のフルオロアルキル基、 $\text{R}^6$ はブロック化酸性基、酸性基またはブロック化酸性基もしくは酸性基を有する1価有機基、を表す。)

## 【請求項3】

酸性基が酸性水酸基であり、ブロック化酸性基がブロック化された酸性水酸基である、請求項1または2に記載のレジスト組成物。

## 【請求項4】

含フッ素ジエンが式(4)または式(5)で表される含フッ素ジエンである、  
請求項1、2または3に記載のレジスト組成物。



(ただし、 $\text{X}^2$ は $\text{O}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{OCOO}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{OCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{OC}_2\text{H}_5$ または2-テトラヒドロピラニルオキシ基、 $p$ は1~3の整数を表す。)

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な含フッ素レジスト組成物に関する。さらに詳しくはKrF、ArFエキシマレーザー等の遠紫外線、 $\text{F}_2$ エキシマレーザー等の真空紫外線、X線、電子線等の各種放射線を用いる微細加工に有用な化学増幅型レジスト組成物に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年、半導体集積回路の製造工程において、回路パターンの細密化に伴い高解像度でしかも高感度の光レジスト材料が求められている。回路パターンが微細になればなるほど露光装置の光源の短波長が必須である。250nm以下のエキシマレーザーを用いるリソグラフィー用途にポリビニルフェノール系樹脂、脂環式アクリル系樹脂、ポリノルボルネン系樹脂等が提案されているが、十分なる解像性、感度を有するに至っていないのが現状である。

##### 【0003】

#### 【発明が解決しようとする課題】

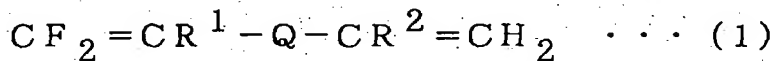
本発明が解決しようとする課題は、化学増幅型レジストとして、特に放射線に対する透明性、ドライエッチング性に優れ、さらに感度、解像度、平坦性、耐熱性等に優れたレジストパターンを与えるレジスト組成物を提供することである。

##### 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

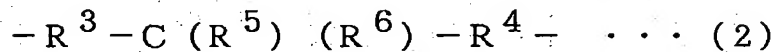
本発明は前述の課題を解決すべくなされた以下の発明である。

1) 式(1)で表される含フッ素ジエンが環化重合した繰返し単位を有する含フッ素ポリマーであってかつQがブロック化酸性基に変換しうる基を有する2価の有機基である場合は環化重合後に該基をブロック化酸性基に変換して得られる、ブロック化酸性基を有する含フッ素ポリマー(A)、光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物(B)および有機溶媒(C)を含むことを特徴とするレジスト組成物。



(ただし、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を表し、Qは2価の有機基であってかつ酸により酸性基を発現することができるブロック化酸性基または該ブロック化酸性基に変換しうる基を有する有機基を表す。)

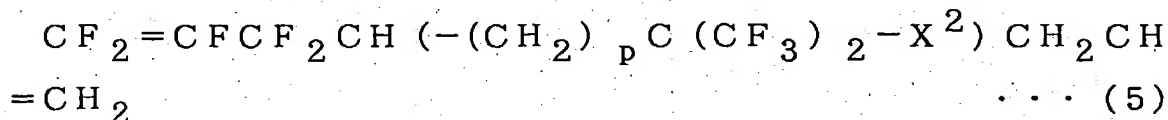
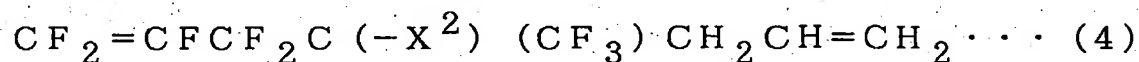
2) Qが式(2)で表される2価の有機基である、1)に記載のレジスト組成物。



(ただし、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は、それぞれ独立に、単結合、酸素原子、エーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数3以下のアルキレン基またはエーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数3以下のフルオロアルキレン基、 $\text{R}^5$ は水素原子、フッ素原子、炭素数3以下のアルキル基または炭素数3以下のフルオロアルキル基、 $\text{R}^6$ はブロック化酸性基、酸性基またはブロック化酸性基もしくは酸性基を有する1価有機基、を表す。)

3) 酸性基が酸性水酸基であり、ブロック化酸性基がブロック化された酸性水酸基である、1)または2)に記載のレジスト組成物。

4) 含フッ素ジエンが式(4)または式(5)で表される含フッ素ジエンである、1)、2)または3)に記載のレジスト組成物。



(ただし、 $X^2$ は $O(t-C_4H_9)$ 、 $OCOO(t-C_4H_9)$ 、 $OCH(CH_3)OC_2H_5$ または2-テトラヒドロピラニルオキシ基、 $p$ は1~3の整数を表す。)

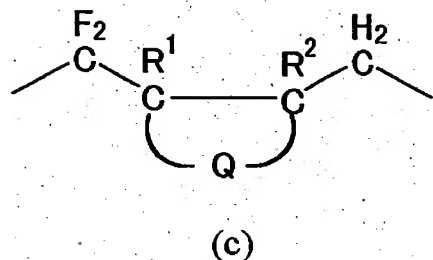
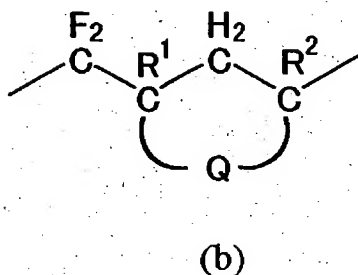
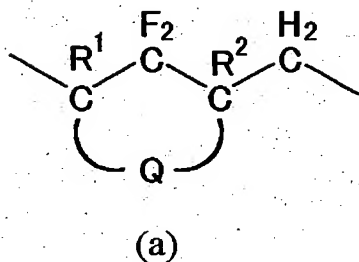
【0005】

【発明の実施の形態】

式(1)で表される含フッ素ジエン(以下、含フッ素ジエン(1)という)の環化重合により、以下の(a)~(c)の繰り返し単位が生成すると考えられ、分光学的分析の結果等より含フッ素ジエン(1)の環化重合体は、繰り返し単位(a)、繰り返し単位(b)またはその両者を主たる繰り返し単位として含む構造を有する重合体と考えられる。なお、この環化重合体の主鎖とは重合性不飽和結合を構成する炭素原子(含フッ素ジエン(1)の場合は重合性不飽和二重結合を構成する4個の炭素原子)から構成される炭素連鎖をいう。

【0006】

【化1】



【0007】

式(1)において、 $R^1$ 、 $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を表す。 $R^1$ としてはフッ素原子またはトリフルオロメチル基が好ましい。 $R^2$ としては水素原子またはメチル基が好ましい。 $Q$ は2価の有機基であってかつ酸により酸性基を発現する基または酸性基を



有する有機基を表す。Qは2価の有機基であってかつ酸性基を発現することができ  
 けるブロック化酸性基（以下、単にブロック化酸性基という）またはブロック化  
 酸性基に変換しうる基（以下、前駆体基という）を有する有機基を表す。Qが前  
 駆体基を有する2価の有機基である場合は含フッ素ジエン（1）の環化重合後、  
 重合体中の前駆体基はブロック化酸性基に変換される。

## 【0008】

本発明における含フッ素ポリマー（A）はブロック化酸性基を有する。含フッ  
 素ジエン（1）がブロック化酸性基を有する場合はその環化重合により含フッ素  
 ポリマー（A）が得られ、含フッ素ジエン（1）が前駆体基を有する場合はその  
 環化重合により得られた重合体の前駆体基をブロック化酸性基に変換することに  
 より含フッ素ポリマー（A）が得られる。前駆体基としては、酸性基や酸性基に  
 変換しうる基がある。酸性基はブロック化剤と反応させてブロック化酸性基に変  
 換しうる。酸性基に変換しうる基としては目的ブロック化酸性基以外のブロック  
 化酸性基であってもよい。ブロック部分の変換により目的とするブロック化酸性  
 基に変換しうる。

## 【0009】

Qにおける両端の結合手間の最短距離は原子数で表して2～6原子であること  
 が好ましく、特に2～4原子であることが好ましい（以下、この最短距離を構成  
 する原子列を主幹部という）。主幹部を構成する原子は炭素原子のみからなっ  
 てもよく、炭素原子と他の2価以上の原子とからなってもよい。炭素原子  
 以外の2価以上の原子としては、酸素原子、イオウ原子、1価の基で置換された  
 窒素原子などがあり、特に酸素原子が好ましい。酸素原子等はQの両末端のいず  
 れかまたは両方に存在していてもよく、Q中の炭素原子間に存在していてもよい  
 。

## 【0010】

Q中の主幹部には少なくとも1個の炭素原子が存在し、またQ中の主幹部を構  
 成する炭素原子にはブロック化酸性基、前駆体基、またはブロック化酸性基もし  
 くは前駆体基を含む有機基が結合している。これら特定の基以外に主幹部を構成  
 する炭素原子等には水素原子やハロゲン原子（特にフッ素原子が好ましい）が結

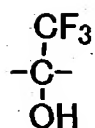
合し、またアルキル基、フルオロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、その他の有機基が結合していてもよく、その有機基の炭素数は6以下が好ましい。

## 【0011】

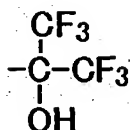
酸性基としては、酸性水酸基、カルボン酸基、スルホン酸基などがあり、特に酸性水酸基とカルボン酸基が好ましく、酸性水酸基が最も好ましい。酸性水酸基とは、酸性を示す水酸基であり、たとえばアリール基の環に直接結合した水酸基（フェノール性水酸基）、パーフルオロアルキル基（炭素数1～2のパーフルオロアルキル基が好ましい）が結合した炭素原子に結合した水酸基、ジフルオロメチレン基に結合した水酸基、第3級炭素原子に結合した水酸基などがある。特に1または2個のパーフルオロアルキル基が結合した炭素原子に結合した水酸基が好ましい。パーフルオロアルキル基がトリフルオロメチル基の場合、たとえば、下記式（d-1）で表される2価の基における水酸基（すなわち、ヒドロキシトリフルオロメチルメチレン基の水酸基）や下記式（d-2）や下記式（d-3）で表される1価の基における水酸基（すなわち、1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基や1-ヒドロキシ-1-メチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基の水酸基）が好ましい。

## 【0012】

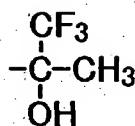
## 【化2】



(d-1)



(d-2)



(d-3)

## 【0013】

ブロック化酸性基は上記のような酸性基にブロック化剤を反応させて得られる。ブロック化酸性基はレジスト組成物における光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物（B）より発生する酸で酸性基に変換されうる基である。酸性基がカルボン酸基やスルホン酸基の場合アルカノールなどのブロック化剤を反応させて酸性基の水素原子をアルキル基などに置換しブロック化酸性基とすることができる。

## 【0014】

酸性基が酸性水酸基の場合、ブロック化酸性基は酸性水酸基の水素原子を、アルキル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環状エーテル基などにより置換して得られるブロック化酸性基が好ましい。水酸基の水素原子を置換するのに好ましいアルキル基としては、置換基（アリール基、アルコキシ基など）を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基が挙げられる。これらのアルキル基の具体例としては、炭素数6以下のアルキル基（tert-ブチル基（ $t-C_4H_9$ ）など）、全炭素数7～20のアリール基置換アルキル基（ベンジル基、トリフェニルメチル基、p-メトキシベンジル基、3,4-ジメトキシベンジル基など）、全炭素数8以下のアルコキシアルキル基（メトキシメチル基、（2-メトキシエトキシ）メチル基、ベンジルオキシメチル基など）が挙げられる。水酸基の水素原子を置換するのに好ましいアルコキシカルボニル基としては、全炭素数8以下のアルコキシカルボニル基があり、tert-ブトキシカルボニル基（ $-COO(t-C_4H_9)$ ）などが挙げられる。水酸基の水素原子を置換するのに好ましいアシル基としては、全炭素数8以下のアシル基があり、ピバロイル基、ベンゾイル基、アセチル基などが挙げられる。水酸基の水素原子を置換するのに好ましい環状エーテル基としてはテトラヒドロピラニル基などが挙げられる。

## 【0015】

酸性水酸基をブロックするためには、アルコール類やカルボン酸またはこれらの活性誘導体などを反応させる。これらの活性誘導体としては、アルキルハライド、酸塩化物、酸無水物、クロル炭酸エステル類、ジアルキルジカーボネート（ジ-tert-ブチルジカーボネートなど）、3,4-ジヒドロ-2H-ピランなどが挙げられる。水酸基をブロック化するのに有用な試薬の具体例は、A. J. Pearson及びW. R. Roush編、Handbook of Reagents for Organic Synthesis: Activating Agents and Protecting Groups, John Wiley & Sons (1999)に記載されている。

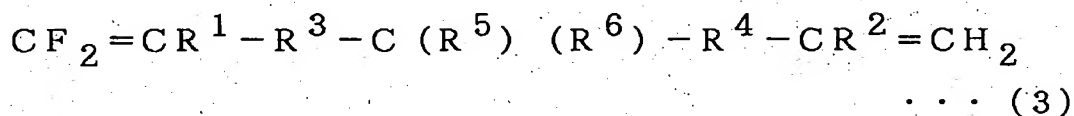
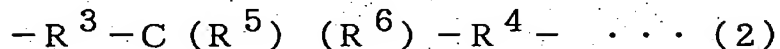
## 【0016】

酸性基としては特に酸性水酸基が好ましく、ブロック化された酸性基としてはブロック化された酸性水酸基が好ましい。具体的なブロック化された酸性水酸基

としては、 $O(t-C_4H_9)$ 、 $OCOO(t-C_4H_9)$ 、 $OCH(CH_3)OC_2H_5$ 、2-テトラヒドロピラニルオキシ基が好ましい。

Qとしては下記式(2)で表される2価の有機基であることが好ましく、したがって含フッ素ジエン(1)としては下記式(3)で表される化合物が好ましい( $R^1$ 、 $R^2$ は前記に同じ)。

【0017】



(ただし、 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ独立に、単結合、酸素原子、エーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数3以下のアルキレン基またはエーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数3以下のフルオロアルキレン基、 $R^5$ は水素原子、フッ素原子、炭素数3以下のアルキル基または炭素数3以下のフルオロアルキル基、 $R^6$ はブロック化酸性基、酸性基またはブロック化酸性基もしくは酸性基を有する1価有機基、を表す。)

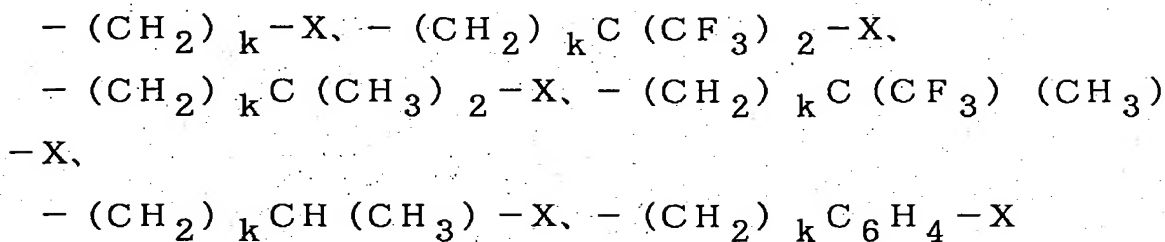
【0018】

$R^3$ 、 $R^4$ におけるアルキレン基としては $(CH_2)_m$ が好ましく、フルオロアルキレン基としては $(CF_2)_m$ が好ましい( $m$ 、 $n$ はそれぞれ1~3の整数)。  $R^3$ と $R^4$ の組合せにおいては、両者ともこれらの基である(その場合、 $m+n$ は2または3が好ましい)か一方がこれらの基で他方が単結合または酸素原子であることが好ましい。 $R^5$ におけるアルキル基としてはメチル基が、フルオロアルキル基としてはトリフルオロメチル基が好ましい。

【0019】

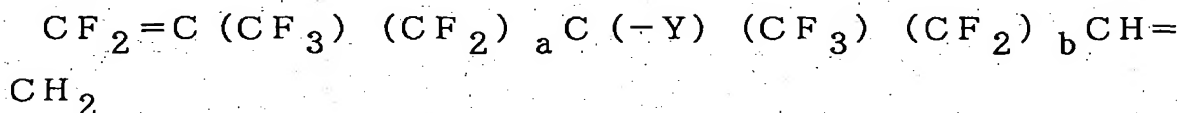
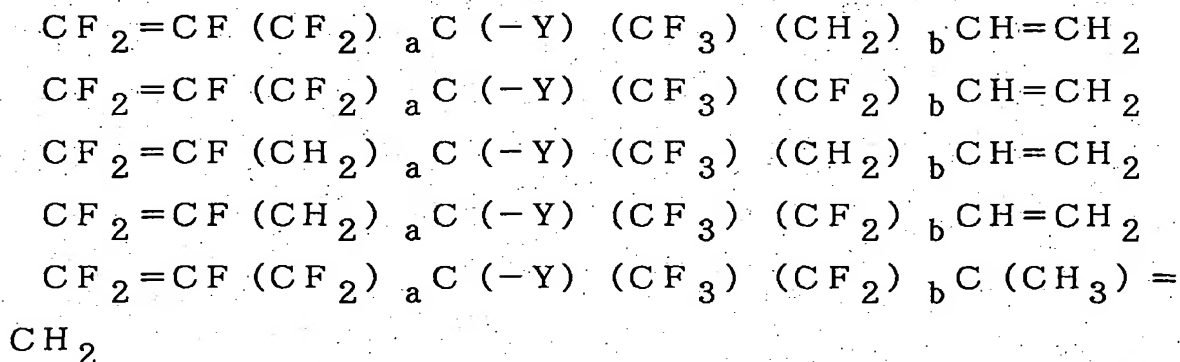
1価有機基である場合の $R^6$ としては、炭素数8以下の有機基が好ましく、ブロック化酸性基または酸性基を除く部分は炭化水素基またはフルオロ炭化水素基であることが好ましい。特にブロック化酸性基または酸性基を有する炭素数2~6のアルキル基、炭素数2~6のフルオロアルキル基、炭素数7~9のフェニルアルキル基(ただし、ブロック化酸性基等はフェニル基に結合)が好ましい。具体的な $R^6$ としては、下記の基がある(ただし、 $k$ は1~6の整数、 $X$ はブロッ

ク化酸性基または酸性基、を表す)。



【0020】

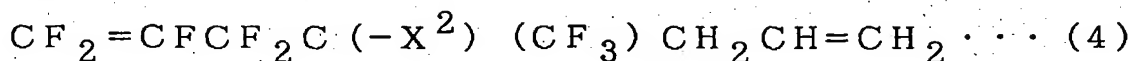
好ましい含フッ素ジエン(1)は以下の化学式で表される化合物である。

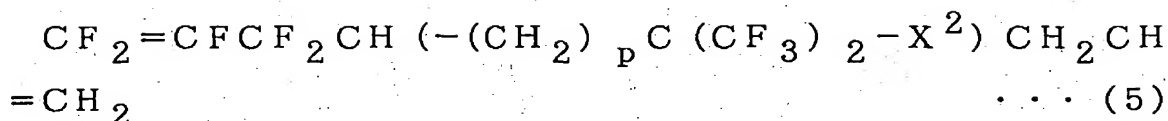


$\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a\text{CH}(-\text{Z})(\text{CH}_2)_b\text{CH}=\text{CH}_2$   
 $\text{Y}$ は $\text{X}^1$ または $-\text{R}^7-\text{X}^1$ を、 $\text{Z}$ は $-\text{R}^7-\text{X}^1$ を表し、 $\text{X}^1$ は $\text{OH}$ 、 $\text{O}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{OCOO}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$ 、2-テトラヒドロピラニルオキシ基を表し、 $\text{R}^7$ は $(\text{CH}_2)_p\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_2)_p\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$ 、 $(\text{CH}_2)_p\text{C}_6\text{H}_4$ 、を表す。 $a$ 、 $b$ はそれぞれ独立に0~3の整数(ただし、 $a+b$ は1~3)、 $p$ は1~3の整数を表す。最も好ましい $\text{X}^1$ は $\text{O}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{OCOO}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$ 、2-テトラヒドロピラニルオキシ基であり、最も好ましい $\text{R}^7$ は $(\text{CH}_2)_p\text{C}(\text{CF}_3)_2$ である。 $a$ 、 $b$ はそれぞれ1であることが最も好ましい。

【0021】

最も好ましい含フッ素ジエン(1)は下記式(4)および式(5)で表される化合物である。





(ただし、 $\text{X}^2$ は $\text{O}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{OCOO}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$ または2-テトラヒドロピラニルオキシ基、 $p$ は1~3の整数を表す。)

## 【0022】

含フッ素ポリマー(A)は、式(1)で表される含フッ素ジエンが環化重合した繰返し単位(a)~(c)を必須成分として含むが、その特性を損なわない範囲でそれら以外のラジカル重合性モノマーに由来するモノマー単位を含んでもよい。他のモノマー単位の割合は30モル%以下が好ましく、特に15モル%以下が好ましい。

## 【0023】

例示しうるモノマー単位として、エチレン、プロピレン、イソブチレン等の $\alpha$ -オレフィン類、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等の含フッ素オレフィン、パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソールなどの含フッ素環状モノマー、パーフルオロ(ブテニルビニルエーテル)などの環化重合しうるパーフルオロジエン、アクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のアクリルエステル類、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、アダマンチル酸ビニル等のビニルエステル類、エチルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類、シクロヘキセン、ノルボルネン、ノルボルナジエン等の環状オレフィン類等、無水マレイン酸、塩化ビニルなどに由来するモノマー単位が挙げられる。

## 【0024】

また、補助的に、ブロック化された酸性基を有するモノマーも使用可能である。アクリル酸- $t$ -ブチル、メタアクリル酸- $t$ -ブチル、アクリル酸テトラヒドロピラニル等の(メタ)アクリル酸エステル類、 $t$ -ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OCOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$ 等が挙げられる。

環化構造を有する含フッ素ポリマー（A）の分子量は、後述する有機溶媒に均一に溶解し、基材に均一に塗布できる限り特に限定されないが、通常そのポリスチレン換算数平均分子量は1,000～10万が適当であり、好ましくは2,000～2万である。数平均分子量が1,000未満であると、得られるレジストパターンが不良になったり、現像後の残膜率の低下、パターン熱処理時の形状安定性が低下したりする不具合を生じやすい。また数平均分子量が10万を超えると組成物の塗布性が不良となったり、現像性が低下したりする場合がある。

#### 【0025】

含フッ素ポリマー（A）は、前記モノマーを重合開始源の下で単独重合又は共重合させることにより得られる。また、対応するブロック化されていないモノマーを使用して含フッ素ポリマーを製造した後、その含フッ素ポリマー中の酸性基をブロック化剤でブロック化して含フッ素ポリマー（A）を得ることもできる。重合開始源としては、重合反応をラジカル的に進行させるものであればなんら限定されないが、例えばラジカル発生剤、光、電離放射線などが挙げられる。特にラジカル発生剤が好ましく、過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩などが例示される。

#### 【0026】

重合の方法もまた特に限定されるものではなく、モノマーをそのまま重合に供するいわゆるバルク重合、モノマーを溶解するフッ化炭化水素、塩化炭化水素、フッ化塩化炭化水素、アルコール、炭化水素、その他の有機溶剤中で行う溶液重合、水性媒体中で適当な有機溶剤存在下あるいは非存在下に行う懸濁重合、水性媒体に乳化剤を添加して行う乳化重合などが例示される。

#### 【0027】

光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物（B）は露光により発生した酸の作用によってポリマーに存在するブロック基を開裂させる。その結果レジスト膜の露光部がアルカリ性現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。このような光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物（B）としては、通常の化学増幅型レジスト材に使用されている酸発生化合物が採用可能であり、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、ス

ルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。これらの酸発生化合物（B）の例としては、下記のものを挙げることができる。

## 【0028】

オニウム塩としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ビリジニウム塩等を挙げることができる。好ましいオニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフレート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-（ナフチルアセトメチル）チオラニウムトリフレート、シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフレート、ジシクロヘキシル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフレート、ジメチル（4-ヒドロキシナフチル）スルホニウムトリフレート、ジメチル（4-ヒドロキシナフチル）スルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジメチル（4-ヒドロキシナフチル）スルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、（4-ヒドロキシフェニル）ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート等を挙げられる。

## 【0029】

ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。具体例としては、フェニル-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、メトキシフェニル-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、ナフチル-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン等の（トリクロロメチル）-s-トリアジン誘導体や、1,1-ビス（4-クロロフェニル）-2,2,2-トリクロロエタン等を挙げられる。

## 【0030】

スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンや、これらの化合物の $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。具体例とし



ては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタン等を挙げることができる。スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。具体例としては、ベンゾイントシレート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフレート等を挙げることができる。本発明において、酸発生化合物（B）は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0031】

（C）成分の有機溶媒は（A）、（B）両成分を溶解するものであれば特に限定されるものではない。メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルピトールアセテート等のグリコールモノアルキルエーテルエステル類などが挙げられる。

#### 【0032】

本発明のレジスト組成物における各成分の割合は、通常含フッ素ポリマー（A）100質量部に対し酸発生化合物（B）0.1～20質量部および有機溶媒（C）50～2,000質量部が適当である。好ましくは、含フッ素ポリマー（A）100質量部に対し酸発生化合物（B）0.1～10質量部および有機溶媒（C）100～1,000質量部である。

#### 【0033】

酸発生化合物（B）の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下し、また10重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、正確なレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

#### 【0034】

本発明のレジスト組成物にはパターンコントラスト向上のための酸開裂性添加

剤、塗布性の改善のために界面活性剤、酸発生パターンの調整のために含窒素塩基性化合物、基材との密着性を向上させるために接着助剤、組成物の保存性を高めるために保存安定剤等を目的に応じ適宜配合できる。また本発明のレジスト組成物は、各成分を均一に混合した後 0.2 ~ 2  $\mu$ m のフィルターによってろ過して用いることが好ましい。

#### 【0035】

本発明のレジスト組成物をシリコンウエハなどの基板上に塗布乾燥することによりレジスト膜が形成される。塗布方法には回転塗布、流し塗布、ロール塗布等が採用される。形成されたレジスト膜上にパターンが描かれたマスクを介して光照射が行われ、その後現像処理がなされパターンが形成される。

#### 【0036】

照射される光としては、波長 436 nm の g 線、波長 365 nm の i 線等の紫外線、波長 248 nm の KrF エキシマレーザー、波長 193 nm の ArF エキシマレーザー、波長 157 nm の F<sub>2</sub> エキシマレーザー等の遠紫外線や真空紫外線、電子線、X 線が挙げられる。本発明のレジスト組成物は、波長 250 nm 以下の紫外線、特に波長 200 nm 以下の紫外線（ArF エキシマレーザー光や F<sub>2</sub> エキシマレーザー光）が光源として使用される用途に有用なレジスト組成物である。

#### 【0037】

現像処理液としては、各種アルカリ水溶液が適用される。アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルアミン等が例示可能である。

#### 【0038】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例にのみに限定されるものではない。まず実施例に先立ち本発明で使用したポリマーの合成例を示す。

#### 【0039】

（含フッ素ジエン（1）の合成例）

(合成例1)  $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  の合成

2 Lのガラス反応器に $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$  108 gと脱水THF 500 mlを入れ、0℃に冷却した。そこに窒素雰囲気下で $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgCl}$ の2M THF溶液200 mlをさらに200 mlの脱水THFで希釈したものを約5.5時間かけて滴下した。滴下終了後0℃で30分、室温で17時間攪拌し、2N塩酸200 mlを滴下した。水200 mlとジエチルエーテル300 mlを加え分液し、ジエチルエーテル層を有機層として得た。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し粗液を得た。粗液をエバポレーターで濃縮し、次いで減圧蒸留して、85 gの $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (60~66℃/0.7 KPa)を得た。次いで500 mlのガラス反応器に亜鉛81 gとジオキサン170 mlを入れ、ヨウ素で亜鉛の活性化をおこなった。その後100℃に加熱し、上記で合成した $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  84 gをジオキサン50 mlに希釈したものを1.5時間かけて滴下した。滴下終了後、100℃で40時間攪拌した。反応液をろ過し、少量のジオキサンで洗浄した。ろ液を減圧蒸留し、30 gの $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (36~37℃/1 KPa)を得た。

#### 【0040】

NMRスペクトル

$^1\text{H}$ -NMR (399.8 MHz、溶媒： $\text{CDCl}_3$ 、基準：テトラメチルシラン)  $\delta$  (ppm) : 2.74 (d,  $J=7.3$ , 2H), 3.54 (bs, 1H), 5.34 (m, 2H), 5.86 (m, 1H)。

$^{19}\text{F}$ -NMR (376.2 MHz、溶媒： $\text{CDCl}_3$ 、基準： $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : -75.7 (m, 3F), -92.2 (m, 1F), -106.57 (m, 1F), -112.6 (m, 2F), -183.5 (m, 1F)。

#### 【0041】

また、上記で得られた水酸基含有含フッ素ジエンにジ-*t*-ブチルジカーボネートを反応させて水酸基を-*t*-ブトキシカルボニルオキシ基に変換した。

## 【0042】

(含フッ素ポリマー (A) の合成例)

(合成例2)

1, 1, 2, 3, 3-ペンタフルオロ-4-トリフルオロメチル-4-*t*-ブトキシカルボニルオキシ-1, 6-ヘプタジエン  $[\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OCOO}-t-\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$  13.7 g および酢酸メチル 23 g を内容積 50 cc のガラス製耐圧反応器に仕込んだ。次に、重合開始剤としてパーフルオロベンゾイルパーオキシド 0.30 g を添加した。系内を凍結脱気した後、恒温振とう槽内 (70℃) で6時間重合させた。重合後、反応溶液をヘキサン中に滴下して、ポリマーを再沈させた後、80℃で16時間真空乾燥を実施した。その結果、主鎖に含フッ素環状構造を有する非結晶性ポリマー (以下、重合体1Aという) 10.0 g を得た。重合体1Aの分子量をGPCにて測定したところ、ポリスチレン換算で、数平均分子量 ( $M_n$ ) 12,200、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 36,600 であり、 $M_w/M_n=3.00$  であった。ガラス転移点は、155℃であり、室温で白色粉末状であった。

## 【0043】

(合成例3)

1, 1, 2, 3, 3-ペンタフルオロ-4-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-1, 6-ヘプタジエン  $[\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$  10 g および酢酸メチル 23 g を内容積 50 cc のガラス製耐圧反応器に仕込んだ。次に、重合開始剤としてパーフルオロベンゾイルパーオキシド 0.24 g を添加した。系内を凍結脱気した後、恒温振とう槽内 (70℃) で6時間重合させた。重合後、反応溶液をヘキサン中に滴下して、ポリマーを再沈させた後、150℃で12時間真空乾燥を実施した。その結果、主鎖に含フッ素環状構造を有する非結晶性ポリマー (以下、重合体2Aという) 8 g を得た。重合体2Aの分子量をGPCにて測定したところ、ポリスチレン換算で、数平均分子量 ( $M_n$ ) 14,200、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 41,300 であり、 $M_w/M_n=2.91$  であった。ガラス転移点は、148℃であり、室温で白色粉末状であった。

300 ml 3つ口フラスコに水素化ナトリウム (60%) 0.65 g、THF 16 ml を加えた。マグネチックスターラーにてよく攪拌した後、フラスコを氷浴に浸した。重合体 2 A (水酸基濃度: 6.3 wt%) 4 g を THF 40 ml に溶かした溶液を滴下した。ポリマー溶液を完全に加えた後、発泡が収まったらフラスコを氷浴から外し、室温に戻した。予め *t*-ブチルジカルボネート 3.56 g を THF 16 ml に溶かしておいた溶液をフラスコに加え、室温にて一晩攪拌した。過剰の水素化ナトリウムを処理するため氷水を加えるとポリマーが析出した。このポリマーを2回水洗した後、このポリマーをアセトンに溶かした。このポリマー溶液をヘキサンにて凝集し、凝集したポリマーを2回ヘキサンで洗った。得られたポリマーを真空乾燥機にて 70°C・16時間乾燥を行い、*t*-BOC 保護したポリマー 2.5 g を得た (以下重合体 2 B という)。<sup>1</sup>H NMR (*t*-BOC の *t*-ブチル基: 1.52 ppm (9H)) により水酸基の 65% が保護されていることを確認した。

## 【0044】

## (合成例 4)

300 ml 3つ口フラスコに二塩化コバルト (無水) 0.01 g、アセトニトリル 30 ml を加え、マグネチックスターラーにてよく攪拌した。合成例 1 で得られた重合体 2 A (水酸基濃度: 6.3 wt%) 4 g 及びエチルビニルエーテル 1.6 g をジメチルスルフォキシド 70 ml に溶かしたポリマー溶液を塩化コバルト溶液へ滴下した。このとき室温に反応溶液を保持した。滴下終了後、室温にて一晩攪拌した。過剰の水素化ナトリウムを処理するため氷水を加えるとポリマーが析出した。この反応溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液にあげ、析出したポリマーを回収し、2回水洗した。このポリマーをアセトンに溶かし、ヘキサンにて凝集し、凝集したポリマーを2回ヘキサンで洗った。得られたポリマーを真空乾燥機 80°C 16時間乾燥を行い、エトキシエチル基で保護したポリマー 1.8 g を得た (以下重合体 2 C という)。<sup>1</sup>H NMR (エトキシエチル基のメチン: 4.13 ppm (1H)) により水酸基の 60% が保護されていることを確認した。

## 【0045】

## (実施例 1)

重合体 1 A 1 g とトリメチルスルホニウムトリフレート 5 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7 g に溶解させ、口径 0.1  $\mu\text{m}$  の PTFE 製フィルターを用いる過してレジスト用の組成物を製造した。ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト組成物を回転塗布し塗布後 80℃ で 2 分間加熱処理して、膜厚 0.3  $\mu\text{m}$  のレジスト膜を形成した。この膜の吸収スペクトルを紫外可視光光度計で測定したところ 193 nm の透過率は 78% であった。

## 【0046】

窒素置換した露光実験装置内に、上記のレジスト膜を形成した基板を入れ、その上に石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させた。そのマスクを通じて ArF エキシマレーザ光を照射し、その後 100℃ で 2 分間露光後バークを行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (2.38 質量%) で、23℃ で 3 分間行い、続けて 1 分間純水で洗浄した。その結果、露光量 19 mJ/cm<sup>2</sup> でレジスト膜の露光部のみが現像液に溶解除去され、ポジ型の 0.25  $\mu\text{m}$  ラインアンドスペースパターンが得られた。

## 【0047】

## (実施例 2)

合成例 2 で合成した重合体 2 B 1 g とトリメチルスルホニウムトリフレート 5 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7 g に溶解させ、口径 0.1  $\mu\text{m}$  の PTFE 製フィルターを用いる過してレジスト用の組成物を製造した。ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト組成物を回転塗布し塗布後 80℃ で 2 分間加熱処理して、膜厚 0.3  $\mu\text{m}$  のレジスト膜を形成した。この膜の吸収スペクトルを紫外可視光光度計で測定したところ 193 nm の透過率は 69% であった。

## 【0048】

窒素置換した露光実験装置内に、上記のレジスト膜を形成した基板を入れ、その上に石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させた。そのマスクを通じて ArF エキシマレーザ光を照射し、その後 100℃ で 2 分間露光後バーク

を行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(2.38質量%)で、23℃で3分間行い、続けて1分間純水で洗浄した。その結果、露光量 $30\text{ mJ/cm}^2$ でレジスト膜の露光部のみが現像液に溶解除去され、ポジ型の $0.25\text{ }\mu\text{m}$ ラインアンドスペースパターンが得られた。

## 【0049】

## (実施例3)

合成例2で合成した重合体2B 1gとトリメチルスルホニウムトリフレート5gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7gに溶解させ、口径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ のPTFE製フィルターを用いてろ過してレジスト用の組成物を製造した。ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板の上に、上記のレジスト組成物を回転塗布し塗布後80℃で2分間加熱処理して、膜厚 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。この膜の吸収スペクトルを紫外可視分光光度計で測定したところ $193\text{ nm}$ の透過率は82%であった。

## 【0050】

窒素置換した露光実験装置内に、上記のレジスト膜を形成した基板を入れ、その上に石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させた。そのマスクを通じてArFエキシマレーザ光を照射し、その後100℃で2分間露光後バークを行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(2.38質量%)で、23℃で3分間行い、続けて1分間純水で洗浄した。その結果、露光量 $18\text{ mJ/cm}^2$ でレジスト膜の露光部のみが現像液に溶解除去され、ポジ型の $0.25\text{ }\mu\text{m}$ ラインアンドスペースパターンが得られた。

## 【0051】

## (実施例4)

実施例1～3のレジスト膜のエッチング耐性を測定した。

## 【0052】

【表1】

レジスト膜	エッチング耐性
実施例1	◎
実施例2	◎
実施例3	○

## 【0053】

エッチング耐性：アルゴン／オクタフルオロシクロブタン／酸素混合ガスプラズマによりエッチング速度を測定し、ノボラック樹脂を1としたとき1.0及びそれ未満であるものを◎、1より大1.2未満のものを○、1.2より大なるものを×とした。

## 【0054】

## 【発明の効果】

本発明のレジスト組成物は化学増幅型レジストとして、特に放射線に対する透明性、ドライエッチング性に優れ、さらに感度、解像度、平坦性、耐熱性等に優れたレジストパターンを容易に形成できる。

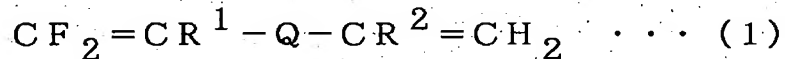


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 放射線に対する透明性、ドライエッチング性に優れ、さらに感度、解像度、平坦性、耐熱性等に優れたレジストパターンを与える化学増幅型レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 式(1)で表される含フッ素ジエンが環化重合した繰り返し単位を有する含フッ素ポリマーであってかつQにブロック化酸性基を有する含フッ素ポリマー(A)、光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物(B)および有機溶媒(C)を含むことを特徴とするレジスト組成物。



(ただし、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を表し、Qは2価の有機基であってかつ酸により酸性基を発現することができるブロック化酸性基または該ブロック化酸性基に変換しうる基を有する有機基を表す。)

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号  
氏 名 旭硝子株式会社